Matériaux pour l'ingénieur

© Écoles des mines 2006

60 boulevard Saint Michel – 75272 Paris cedex 06 – France

email : presses@mines-paristech.fr

http://www.ensmp.fr/Presses

ISBN : 978-2-911762-68-1

Dépôt légal 2006

Achevé d'imprimer en 2010 (Paris)

Tous droits de reproduction, de traduction, d'adaptation et d'exécution réservés pour tous les pays.

Jacques Besson
Noëlle Billon
Sabine Cantournet
Yvan Chastel
Anne-Françoise Gourgues-Lorenzon
Jean-Marc Haudin
Bernard Monasse
Loeiz Nazé

Matériaux pour l'ingénieur

Collection Les cours
Dans la même collection

Stratégie d'entreprise
Thierry Weil

Mécanique des fluides
François Cauneau

Aide-mémoire de géostatistique linéaire
Pierre Chauvet

Introduction aux transferts thermiques,
Dominique Marchio, Paul Reboux

Introduction au génie atomique,
Jacques Bouchard, Jean-Paul Deffain, Alain Gouchet

Abrégé de thermodynamique
Daniel Fargue

Introduction au traitement de l'énergie électrique
Georges Pierron

Introduction à la physique quantique
Bernard Degrange

Cours d'automatique,
Brigitte d'Andréa-Novel, Michel Cohen de Lara

Les imperfections des marchés
Daniel Fixari

Introduction à la métallurgie générale
Jacques Lévy

Comment maîtriser sa productivité industrielle
Hugues Molet

Géostatistique linéaire – applications
Margaret Armstrong, Jacques Carignan

Matériaux pour l'ingénieur

© Écoles des mines 2006

60 boulevard Saint Michel – 75272 Paris cedex 06 – France

email : presses@mines-paristech.fr

http://www.ensmp.fr/Presses

ISBN : 978-2-911762-68-1

Dépôt légal 2006

Achevé d'imprimer en 2010 (Paris)

Tous droits de reproduction, de traduction, d'adaptation et d'exécution réservés pour tous les pays.

Jacques Besson
Noëlle Billon
Sabine Cantournet
Yvan Chastel
Anne-Françoise Gourgues-Lorenzon
Jean-Marc Haudin
Bernard Monasse
Loeiz Nazé

Matériaux pour l'ingénieur

Collection Les cours
Dans la même collection

Stratégie d'entreprise
Thierry Weil

Mécanique des fluides
François Cauneau

Aide-mémoire de géostatistique linéaire
Pierre Chauvet

Introduction aux transferts thermiques,
Dominique Marchio, Paul Reboux

Introduction au génie atomique,
Jacques Bouchard, Jean-Paul Deffain, Alain Gouchet

Abrégé de thermodynamique
Daniel Fargue

Introduction au traitement de l'énergie électrique
Georges Pierron

Introduction à la physique quantique
Bernard Degrange

Cours d'automatique,
Brigitte d'Andréa-Novel, Michel Cohen de Lara

Les imperfections des marchés
Daniel Fixari

Introduction à la métallurgie générale
Jacques Lévy

Comment maîtriser sa productivité industrielle
Hugues Molet

Géostatistique linéaire – applications
Margaret Armstrong, Jacques Carignan

AUTEURS

Tous les contributeurs au présent ouvrage, dont les noms sont rappelés en tête des chapitres correspondants, sont enseignants-chercheurs à MINES ParisTech.

Ils exercent leurs activités de recherche soit au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF) à Sophia-Antipolis (Alpes-Maritimes), soit au Centre des Matériaux à Evry (Essonne), qui sont les deux centres de recherche de l'Ecole consacrés aux matériaux.

INTRODUCTION GENERALE

A.-F. GOURGUES-LORENZON

La plupart des objets qui nous entourent ont été façonnés par l'homme. Celui-ci leur a donné une composition, une consistance, une forme, une couleur... propre à leur usage. On voit généralement bien l'objet... mais dès qu'une défaillance apparaît, se révèle rapidement le matériau, c'est-à-dire l'objet en tant que matière structurée, possédant telle ou telle propriété de solidité, d'aptitude à la déformation, de tenue à la corrosion, etc.

L'étude des matériaux est par nature interdisciplinaire, les propriétés des matériaux étant gouvernées par des phénomènes physiques, chimiques, mécaniques... Elle se situe à la frontière entre les domaines plus fondamentaux de la physique du solide, de la mécanique des milieux continus, des mathématiques... et la démarche pragmatique utilisée en conception ou en évaluation des coûts.

Loin de considérer le matériau comme source de tous les maux (tout comme la technique ne se résume pas aux « incidents techniques » !), l'ingénieur doit « comprendre pour maîtriser ». C'est l'objectif des enseignements de Sciences et Génie des Matériaux. Cet ouvrage synthétise les éléments les plus utiles à la formation d'un futur ingénieur. Il est dérivé d'un cours de tronc commun destiné aux élèves de deuxième année du cycle Ingénieurs Civils de MINES ParisTech. Il s'adresse plus généralement à un public connaissant, au moins dans leur principe, les lois de base de la physique et de la mécanique des milieux continus et maîtrisant les principaux outils mathématiques nécessaires au métier d'ingénieur.

La subdivision en chapitres correspond aux séances de cours ou de travaux dirigés. Après une introduction présentant les concepts de base (chapitres I et II), les chapitres III à IX abordent l'élaboration et la mise en œuvre des matériaux métalliques et céramiques, ainsi que l'organisation de la matière (la « microstructure ») qui en résulte. Les chapitres X à XII abordent les mêmes points sur les matériaux polymères. La suite de l'ouvrage (chapitres XIII à XXV) est centrée sur les propriétés d'emploi des matériaux, les phénomènes physiques qui les régissent et les leviers dont dispose l'ingénieur pour les améliorer. On trouvera enfin deux études de cas (chapitres XXV à XXVIII), un chapitre sur la sélection d'un matériau par l'ingénieur (chapitre XXIX), un glossaire et une liste des notations.

INTRODUCTION ET CONCEPTS DE BASE (CHAPITRES I ET II)

Dans un premier chapitre, on présente les « briques » à la base de la structure des matériaux, en suivant la gamme des échelles de distances, depuis l'échelle atomique jusqu'à celle de l'objet. Les principaux « défauts » de ces structures sont également décrits. Le chapitre est clos par une synthèse comparative des propriétés des grandes familles de matériaux, qui sont liées aux propriétés des liaisons atomiques. La suite de l'ouvrage montrera comment, en « remontant » les diverses échelles, on peut déduire les propriétés d'un composant à partir de celles de ses éléments constitutifs. Le chapitre II détaille, sous la forme de travaux dirigés, quelques éléments de cristallographie indispensables à l'étude de la plupart des matériaux.

ELABORATION : OBTENTION DE LA MATIERE ET MICROSTRUCTURE RESULTANTE (CHAPITRES III A XII)

Le chapitre III-IV décrit la mise en œuvre des matériaux non organiques (alliages métalliques et matériaux céramiques). Dans une première partie, descriptive, consacrée à l'élaboration, on aborde le domaine des céramiques (ce qui permet, au passage, de décrire ce que sont un béton, une brique, un verre...), puis celui des alliages métalliques. Le chapitre se poursuit par la présentation des outils quantitatifs fondamentaux pour la compréhension des procédés d'élaboration et de la structure interne des matériaux, à savoir les diagrammes d'équilibre thermodynamique, la prise en compte des interfaces et les principales lois régissant la diffusion et la cinétique des transformations de phase.

Le chapitre V est consacré à la pratique des diagrammes d'équilibre thermodynamique présentés dans le chapitre III. Après quelques exercices simples, un problème plus conséquent sur les alliages de brasage et un autre sur les alliages d'aluminium permettent d'aborder quelques implications concrètes des changements de phase. Le chapitre VI applique les notions de cinétique du chapitre III au cas de la solidification.

Les éléments de la structure interne d'un matériau forment ce qu'on appelle sa microstructure (organisation des cristaux, des phases...). Le chapitre VII décrit les différents éléments de la microstructure des métaux et des céramiques avec leurs échelles de taille caractéristiques (s'étendant sur plus de dix ordres de grandeur !). A titre indicatif, on a ajouté une aide à la sélection de méthodes expérimentales de caractérisation. Quelques exemples détaillés montrent comment, par l'optimisation des microstructures, on obtient des matériaux de plus en plus performants. Le chapitre VIII-IX présente deux applications, l'une sur un alliage d'aluminium pour automobile et l'autre sur des céramiques réfractaires pour des fours industriels.

La même démarche est ensuite reprise pour les matériaux organiques. Le chapitre X est consacré à la synthèse chimique et à la classification des polymères dont on précise, au préalable, la structure particulière. Les chapitres XI et XII abordent la microstructure de cette famille de matériaux.

PROPRIETES D'EMPLOI ET DUREE DE VIE (CHAPITRES XIII A XXV)

Il s'agit ici de comprendre comment on peut maîtriser la microstructure du matériau en vue d'optimiser telle ou telle propriété de l'objet. On s'attache notamment (mais pas uniquement) aux propriétés mécaniques, qui sont l'élément critique (avec le prix) de la plupart des matériaux « de structure ». On insiste sur les mécanismes physiques mis en jeu et sur les leviers d'action dont dispose l'ingénieur pour maîtriser ces microstructures et leurs propriétés résultantes.

Le chapitre XIII présente les mécanismes physiques de la déformation, en lien avec la microstructure ; c'est le point de vue « matériau » appliqué à la mécanique des solides déformables. Les chapitres XIV et XV abordent le cas des alliages métalliques et des fibres pour composites. Les chapitres XVI et XVII abordent le cas des polymères avec une application aux bouteilles « en matière plastique ». Au cours de cet exercice difficile, on montre comment la fabrication d'un objet apparemment simple et de très faible valeur marchande met en œuvre des phénomènes physiques complexes. Les chapitres XVII et XIX abordent les

phénomènes assistés par la diffusion, essentiellement la déformation « à chaud ». On y utilise notamment les diagrammes d'équilibre (chapitre III), les lois de cinétique (chapitre III), les éléments de la microstructure (chapitre VII).

Les chapitres suivants sont consacrés à la compréhension des phénomènes qui régissent la défaillance (donc la durée de vie) de la plupart des matériaux. Il est évident que le coût d'un objet ne se limite pas au coût d'achat et qu'un « bon » produit doit avoir une durée de vie contrôlée, à la fois pour contenter le client et pour assurer le renouvellement du marché. Les chapitres XX et XXI abordent la rupture brutale. Les chapitres XXII et XXIII sont consacrés à la fatigue, qui cause plus de 90% des défaillances d'origine mécanique. Les chapitres XXIV et XXV sont consacrés aux phénomènes de surface, en particulier à la corrosion qui « dévore » plusieurs points de produit intérieur brut par an.

ETUDES DE CAS ET SYNTHESE

Deux études de cas reprennent, sous la forme de travaux dirigés, l'ensemble des connaissances développées précédemment en matière d'élaboration, de microstructure et de propriétés d'emploi. La première (chapitres XXVI-XXVII) porte sur un alliage d'aluminium pour culasses automobiles. La seconde (chapitre XXVIII) porte sur un nouveau polymère pour canalisations d'adduction d'eau. Le chapitre XXIX prend le point de vue inverse et montre comment, en considérant le matériau comme une « boîte noire » et à l'aide de modèles très simples, on peut envisager une solution optimisée à un problème de conception.

Un glossaire et une liste des notations complètent l'ouvrage.

Note : La structure de l'ouvrage a été profondément remaniée, par rapport à la première édition, avec deux objectifs :

- alléger le volume de connaissances ;
- laisser davantage de place aux applications (en particulier en termes d'expertise et de dimensionnement).

Une petite partie des chapitres de cours et des travaux dirigés fait appel au raisonnement « hypothético-déductif » classique (hypothèses, démonstration, conclusions). La plus grande part du contenu dérive en revanche d'une expérience centenaire, voire millénaire, qui n'a pas été formalisée autrement que par des lois empiriques : ce sont celles qu'utilise l'ingénieur et qui seront présentées ici. Enfin, quelques ouvertures seront faites en travaux dirigés sur le raisonnement « inductif » de l'ingénieur matériaux, qui part d'un cahier des charges ou d'une situation de défaillance et doit remonter aux propriétés du matériau associées, puis à la microstructure du matériau qui gouverne ces propriétés, voire à la gamme de fabrication qui permet d'accéder à ces microstructures.

CHAPITRE I : INTRODUCTION, STRUCTURE, DEFAUTS

A.-F. GOURGUES-LORENZON

INTRODUCTION

L'évolution spectaculaire de la diversité et des performances des matériaux est due à une compréhension et à une maîtrise de plus en plus fines de leur structure, ainsi que des relations entre structure et propriétés d'emploi. La diversification des matériaux est également liée à une spécialisation de plus en plus grande, qui repousse toujours plus loin les limites de mise en œuvre et d'utilisation finale de ces matériaux. Ce chapitre introduit les éléments de base de la structure des matériaux, en partant de l'échelle atomique pour arriver à celle de l'objet « macroscopique ». Ces structures ne sont cependant presque jamais parfaites, et les défauts qui s'y trouvent régissent une grande partie des propriétés des matériaux, nous les examinerons en cours de chapitre. Enfin, une courte synthèse des grandes familles de matériaux, avec leurs principales propriétés, sera présentée.

1 STRUCTURE DES MATERIAUX : ATOMES ET ARRANGEMENTS ATOMIQUES

Nous allons considérer la structure d'un matériau depuis les constituants de base, en commençant par les atomes, puis par les liaisons atomiques, pour remonter petit à petit (en « travelling arrière ») jusqu'à l'arrangement macroscopique.

1.1 ATOMES

La classification périodique des éléments de Mendeleïev (première parution en 1869) est rappelée sur la Figure 1. Les éléments présents sur une même colonne ont la même structure électronique externe, tandis que la progression de gauche à droite, sur une même rangée, traduit le remplissage progressif des couches électroniques. Certains éléments, dits « de transition », ont une couche externe remplie avant que l'une des couches internes (de type *d*) le soit complètement. Ce sont les éléments des colonnes IIIA à IIB (ou 3 à 12), ainsi que les lanthanides et les actinides (terres rares : remplissage d'une couche *f*).

Les trois quarts des éléments sont des métaux. La première colonne contient les métaux alcalins (sauf H), la deuxième les métaux alcalino-terreux, l'avant-dernière les halogènes et la dernière les gaz nobles (ou gaz rares). Les éléments non métalliques sont les métalloïdes (B, Si , As, Te, Ge, Sb, Po), les halogènes, les gaz rares ainsi que H, C, N, O, P, S et Se.

De la gauche vers la droite de la classification le remplissage des couches atomiques a pour conséquences :

- Augmentation : énergie d'ionisation, électronégativité, affinité électronique, activité chimique (non métalliques), rayon atomique (sauf pour les éléments de transition), rayon ionique des cations ;
- Diminution : nature métallique, taille atomique, activité chimique (métaux).

En allant du haut vers le bas dans une même colonne, les électrons de la couche externe sont « masqués » vis-à-vis du noyau par les électrons des couches inférieures, avec pour conséquences :

- Augmentation : énergie d'ionisation, électronégativité, affinité électronique ;
- Diminution : nature métallique, rayon atomique.

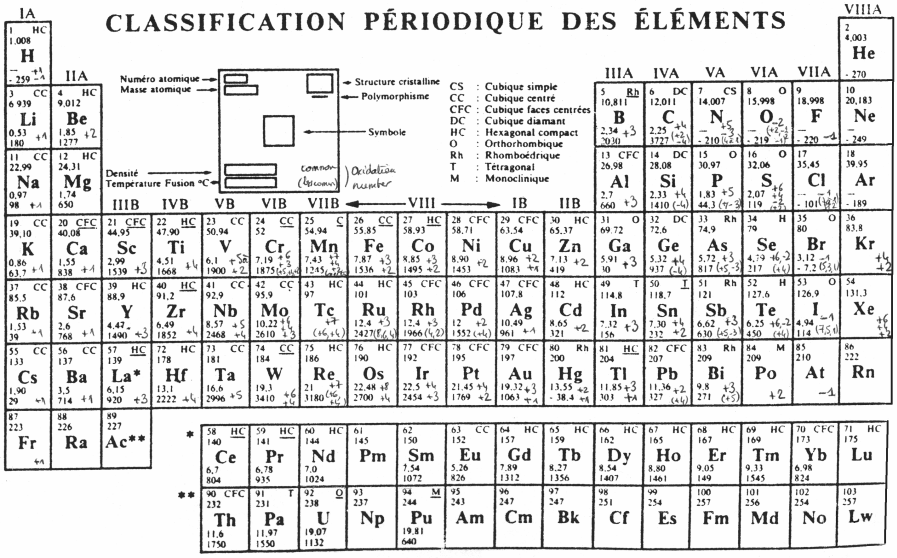


Figure 1 : Classification périodique des éléments avec quelques-unes de leurs propriétés physiques

1.2 LIAISONS ENTRE ATOMES

Les liaisons entre atomes assurent la cohésion du matériau et en particulier sa déformabilité, sa conductivité (thermique, électrique...), ses propriétés magnétiques, sa fragilité, sa densité... Une synthèse des principales caractéristiques des liaisons est rappelée dans le Tableau 1. La « taille » d'un atome ou d'un ion dépend du type de liaison concerné, à travers les positions relatives les plus probables de deux entités voisines (minimum d'énergie). Le rayon atomique augmente lorsque l'on descend le long d'une colonne de la classification périodique ; les anions sont d'une manière générale beaucoup plus « encombrants » que les cations, ce qui explique l'arrangement des solides ioniques à l'échelle atomique. On distingue ci-dessous les liaisons selon la nature de l'interaction concernée.

1.2.1 Liaison covalente

Mise en commun d'un doublet d'électrons entre deux atomes d'électronégativités comparables et éloignés des gaz rares (Si, Ge, C, Fe...). Elle résulte de la formation d'orbitales communes, la densité électronique ne s'annulant pas entre les deux atomes. Dans certains cas (carbone, Si...) on assiste à la promotion d'un ou plusieurs électrons à des niveaux d'énergie supérieurs et à l'hybridation des orbitales correspondantes. L'hybridation sp^3 conduit à des liaisons selon un tétraèdre régulier (liaisons simples C-C), l'hybridation sp^2 à des liaisons selon un triangle équilatéral (liaisons doubles C=C), l'hybridation sp à des liaisons alignées (liaisons triples

C≡C). On retrouve ces différents cas dans le squelette carboné des matériaux organiques (polymères, élastomères). Les liaisons covalentes sont donc dirigées, ce qui induit de fortes contraintes géométriques sur les empilements atomiques.

TABLEAU 1 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES LIAISONS

Type de liaison	covalente	ionique	métallique	hydrogène	van der Waals
enthalpie d'atomisation (kJ/mol)	Si : 450 C (dia-mant) : 717	LiF : 849 NaCl : 640 MgO : 1000 CaF_2 : 1548	Na : 108 Al : 330 Fe : 414 W : 849	(sublimation à T_f) H_2O : 51 NH_3 : 35	(sublimation à T_f) : Ar 7,5 O_2 7,5 CO_2 25 CH_4 : 18
liaison dirigée	oui	non	non	non	non
conductivité électrique	faible si matériaux purs, augmente si dopage	faible à basse T (électronique), élevée à haute T (ionique)	élevée		basse (isolants)
densité, compacité	faible		élevée		compacité élevée
propriétés mécaniques	dureté, fragilité	dureté fragilité	malléabilité, plasticité	faible résistance	faible résistance, forte compressibilité
T_f	élevée	élevée	faible à élevée	faible	très faible

T : température ; T_f : température de fusion du matériau

1.2.2 Liaison ionique

Attraction électrostatique entre deux ions d'électronégativités très différentes (par exemple, entre un halogène et un alcalin : cas classique de NaCl) après transfert d'un électron de valence entre les deux atomes (ionisation). La densité électronique s'annule entre les deux ions qui sont donc nettement séparés. La liaison ionique est forte et non dirigée. L'empilement des atomes est régi par une compacité maximale et le respect de la neutralité électrique dans un volume le plus faible possible. Parmi les solides ioniques on trouve les halogénures d'alcalins mais aussi, entre autres, des oxydes comme l'alumine Al_2O_3, la magnésie MgO et la zircone ZrO_2.

1.2.3 Liaison métallique

Les éléments métalliques s'ionisant facilement (1 à 3 électrons sur la couche externe, faiblement liés au noyau), la mise en commun d'un ou de plusieurs électrons dans un nuage « délocalisé », forme la liaison métallique. Les métaux sont donc un assemblage d'ions positifs dans un « gaz d'électrons » qui assure leurs conductivités électrique et thermique élevées, ainsi que l'éclat métallique (interactions entre électrons et photons) et les propriétés mécaniques (plasticité). La

liaison métallique « pure » ne se rencontre que pour les métaux normaux (alcalins, alcalino-terreux, Al...) où elle est assez faible. Pour les métaux de transition, les ions sont beaucoup plus rapprochés et l'interaction entre les sous-couches incomplètes crée une composante covalente, qui renforce la liaison parfois de manière considérable. La liaison métallique n'est pas dirigée et conduit à des assemblages compacts, souvent à symétrie élevée.

1.2.4 Liaison hydrogène

Elle vient d'une résonance entre deux positions d'un proton entre deux anions voisins fortement électronégatifs (O^{2-}, F^{-}), elle a donc un caractère ionique marqué. On la retrouve dans l'eau, la glace, les sels hydratés, les polymères organiques (acides...) et inorganiques (notamment les liants hydrauliques tels que les ciments).

1.2.5 Liaison de van der Waals

C'est une liaison faible, qui est due à l'attraction électrostatique entre doublets électrons-noyau des molécules. On la trouve dans les polymères organiques, la cristallisation des gaz rares à très basse température, entre les feuillets silicatés des argiles et entre les feuillets de graphite.

1.3 ETAT AMORPHE, ETAT CRISTALLIN

1.3.1 Etat condensé : ordre à courte distance

On s'intéresse ici à la matière à l'état condensé, c'est-à-dire non gazeux, mais sans distinction a priori entre l'état solide et l'état liquide. Si l'on trace la probabilité de trouver un atome (ou un ion) en fonction de la distance à une particule (atome, ion) de référence, on trouve des oscillations plus ou moins régulières autour de distances caractéristiques, multiples d'une distance unitaire qui correspond à un type de liaison donné. L'arrangement des atomes à petite échelle n'est donc pas aléatoire : on parle d'ordre à courte distance. A l'état condensé, les atomes (ou ions) sont empilés de la manière la plus compacte possible compte tenu des contraintes de direction des liaisons (pour les liaisons covalentes), de stœchiométrie, de neutralité électrique (liaisons ioniques), d'encombrement stérique (éléments d'espèces chimiques différentes) et de coordinence (nombre de liaisons par atome). Pour les liaisons iono-covalentes à caractère ionique marqué (halogénures, oxydes, silicates), les règles suivantes (dites de Pauling) s'appliquent généralement, par ordre de priorité décroissante :

- Effet de taille (rayon ionique) : suivant les tailles respectives des cations et des anions, un cation peut être en contact avec 2 à 8 anions voisins (nombre de coordinence) ;
- Conservation de la neutralité électrique ;
- Liens entre les polyèdres de coordinence des cations : par un sommet, éventuellement par une arête, très rarement par une face, pour éloigner le plus possible les cations les uns des autres.

1.3.2 Ordre à longue distance

Dans de nombreux matériaux à l'état solide, les atomes sont empilés d'une manière régulière et périodique dans les trois directions de l'espace. On parle alors de cristaux (ou d'état cristallin). L'ensemble des points « équivalents » (distants d'une période du réseau) s'appelle le réseau cristallin. Ce réseau peut posséder des

symétries, qui doivent être compatibles avec la condition de périodicité. On trouve des rotations d'ordre n, avec n = 2, 3, 4 ou 6 (seules valeurs possibles), combinées ou non à une translation selon l'axe de la rotation ou à une inversion (symétrie centrale). Selon les symétries existantes, on distingue 32 groupes ponctuels et 14 réseaux dits de Bravais, sur 7 systèmes cristallins (Figure 2). L'absence de symétrie centrale (21 groupes ponctuels sur 32) confère des propriétés particulières à certains matériaux, par polarisation du cristal (exemples : ferroélectricité, piézoélectricité...). La compacité de l'empilement dépend du caractère dirigé ou non des liaisons. La structure cubique diamant, adoptée par exemple par le silicium et le germanium (liaisons covalentes tétraédriques), est peu compacte (volume effectivement occupé inférieur à 50%, calculé avec un modèle de sphères dures). La structure cubique centrée est plus compacte (68%), les structures cubique à faces centrées et hexagonale compacte présentent la compacité maximale (74%).

Les métaux ont une structure compacte ou éventuellement cubique centrée. A titre d'exemple, le fer pur est cubique centré à haute température (entre 1394 et 1538°C), cubique à faces centrées (donc plus compact) entre 912 et 1394°C, mais de nouveau cubique centré au-dessous de 912°C pour des raisons de magnétisme (il faut des pressions très élevées pour obtenir la structure compacte, en l'occurrence hexagonale compacte). Pour les oxydes (présents dans les céramiques, les réfractaires mais aussi comme produit d'oxydation des métaux, des carbures...) on caractérise souvent la structure par l'empilement des anions, en « ajoutant » ensuite les cations dans certains interstices (voir ci-dessous) entre les anions, selon leur nombre de coordinence (cf. le livre de Chiang et coll. dans les Références en fin de chapitre).

Eléments importants de caractérisation des matériaux cristallins (voir le Chapitre II sur la cristallographie) :

- Les plans (en fait les familles de plans parallèles), caractérisés par leurs indices (dits de Miller) (hkl), coefficients de l'équation de la famille de plans (hx + ky + lz = constante) dans un repère constitué de 3 vecteurs non coplanaires du réseau cristallin ;
- Les directions cristallines repérées par leurs indices de Miller [uvw] ;
- Les familles de plans {hkl} (respectivement de directions <uvvw>) équivalentes, moyennant les symétries de la structure cristalline ;
- Les sites interstitiels (Figure 3) : ce sont des emplacements « entre les atomes du cristal » où peut se loger, moyennant parfois des distorsions importantes, un « petit » atome étranger. On distingue plusieurs types de sites, selon la coordinence de l'atome en question : cubique, tétraédrique, octaédrique. Dans les métaux et alliages, les interstitiels influencent notamment les propriétés mécaniques et électrochimiques ; ce sont des atomes d'éléments légers, tels que H, C, N, O.

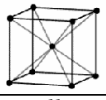
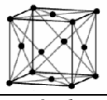
Système cristallin \ Type de réseau	P (primitif)	C (1 face centrée)	I (centré)	F (toutes faces centrées)
Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$				
Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90°$ $\beta \neq 90$ ou $120°$				
Rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$				
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ et $\gamma = 120°$				
Orthorhombique (prisme droit à base rectangulaire) $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$				
Quadratique ou tétragonal (prisme droit à base carrée) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$				
Cubique (cube) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$				

Figure 2 : Les 14 réseaux de Bravais des matériaux cristallins. D'après le site Internet : www.unine.ch/Phys/Enseignement/PhysSemi/Cours/sem/node4.html

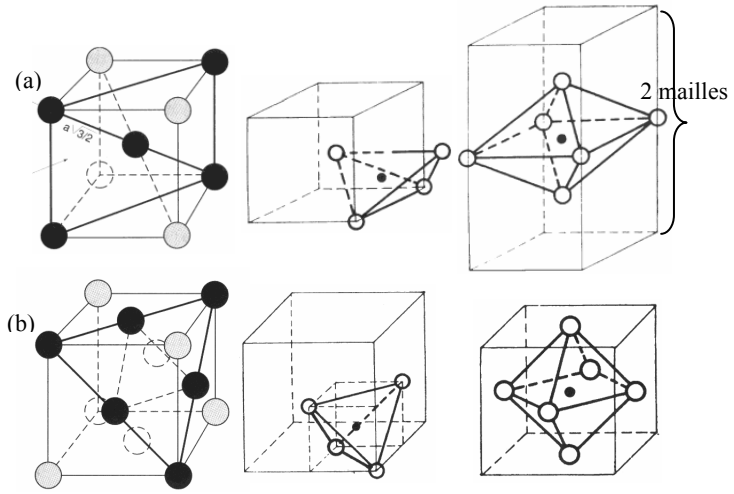


Figure 3 : Structure cubique centrée (a) et cubique à faces centrées (b) avec les sites interstitiels tétraédriques (au milieu) et octaédriques (à droite). D'après J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie, du minerai au matériau, *Masson, Paris, 1998, pp. 289-291*

Dans les matériaux non cristallins, l'ordre à courte distance est maintenu mais on ne trouve pas d'ordre à longue distance. Prenons l'exemple des verres (au sens commun du terme) illustré sur la Figure 4 : le réseau cristallin de la silice (tétraèdres SiO_4 reliés par un sommet, selon un réseau cristallin) est perturbé par exemple en remplaçant certains des cations Si « formateurs » du réseau par des cations « modificateurs » (Na, Ca, K), de valence différente, qui « ouvrent » le réseau et brisent la périodicité. Les unités sont alors arrangées au hasard en 3D, avec pour conséquence un abaissement de la température de ramollissement et une mise en oeuvre plus facile du verre. Ce mécanisme est utilisé empiriquement depuis la plus haute Antiquité mais n'a été rationalisé que récemment (19^e et 20^e siècles).

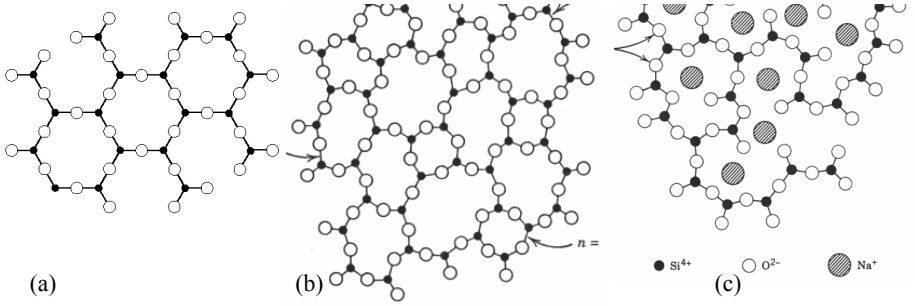


Figure 4 : Structure ordonnée à longue distance de la silice cristalline (a) et rupture de l'ordre à longue distance (mais conservation de l'ordre à courte distance) dans la silice vitreuse (b) et les verres silicatés (c). D'après http://ecal-admin.mme.tcd.ie/MSEInteractive et *Y-M. Chiang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery,* Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, 1997, pp. 83 et 89*

1.3.3 Liquide ou verre ?

La transition entre l'état liquide et l'état solide peut se faire de deux manières. Prenons l'exemple du refroidissement d'un liquide. Selon le temps qu'on laisse aux atomes pour s'organiser, le liquide va se solidifier en phases cristallines ou (s'il n'a pas le temps par rapport au temps nécessaire à la cristallisation) va se figer : c'est la transition vitreuse (Figure 5). La solidification est caractérisée par une chaleur latente non nulle et une transition brutale des propriétés telles que le volume molaire ou le coefficient de dilatation thermique. La transition vitreuse se passe sans dégagement de chaleur mais avec un changement de la capacité calorifique. On peut dire que le verre possède la structure du liquide qu'il *était* au moment de la transition vitreuse.

1.4 ASSEMBLAGE DE GRAINS

Il est rare de trouver des matériaux dans lesquels l'orientation cristalline (= du repère principal du cristal) soit constante d'un bout à l'autre de la pièce. Pour des raisons thermodynamiques et cinétiques, les matériaux sont le plus souvent « polycristallins », c'est-à-dire constitués de grains d'orientations différentes, séparés par des interfaces appelées joints de grains. On verra que la taille des grains joue un rôle important dans les propriétés des matériaux. A titre d'exemple, du fait de la forte anisotropie des propriétés optiques du zinc (de structure hexagonale), on

voit facilement la structure des grains sur les revêtements de tôles galvanisées (poteaux et barrières, par exemple).

D'une manière générale, les cristaux sont anisotropes : leurs propriétés ne sont pas identiques dans toutes les directions de l'espace. L'orientation cristalline des grains joue donc un rôle important dans les propriétés du matériau final. On s'attache donc à connaître la distribution des orientations cristallines, appelée « texture cristallographique », à l'échelle de l'objet concerné. Ceci est particulièrement utile pour les cristaux de basse symétrie (exemple : Ti, Zn, Mg de structure hexagonale).

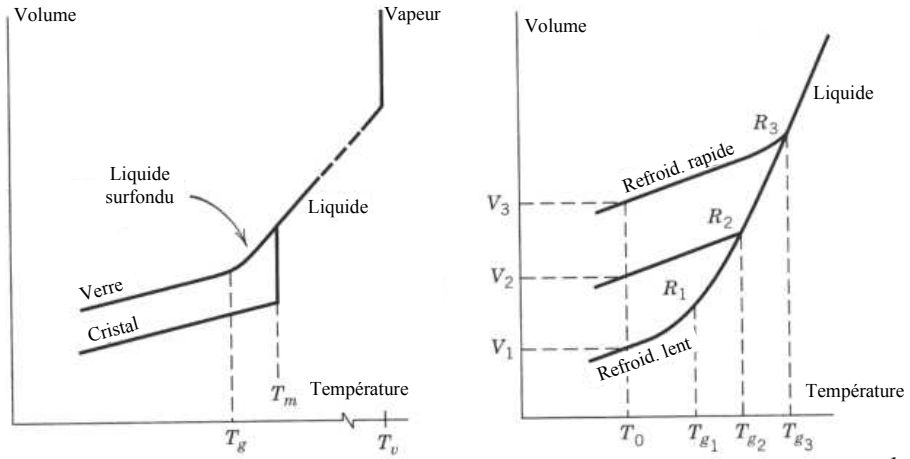


Figure 5 : Transition vitreuse et cristallisation. Contrairement à la cristallisation, la transition vitreuse s'effectue sans changement de volume, mais le verre a le même coefficient de dilatation thermique que le solide cristallin. La température de transition vitreuse, T_g, dépend de la vitesse de refroidissement (figure de droite). D'après Y-M. Chiang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery, Physical Ceramics*, Wiley, Ney York, 1997, p. 81*

1.5 ASSEMBLAGE DE PHASES

En science des matériaux, une phase se caractérise par une composition chimique et un arrangement atomique, cristallin (avec une certaine structure) ou non. Un matériau comporte généralement plusieurs phases (désirées ou non), dont l'une au moins, appelée matrice, est connexe (« percolante »). La taille, la morphologie et la répartition spatiale de ces phases gouvernent de nombreuses propriétés d'emploi des matériaux et en particulier la résistance aux sollicitations mécaniques.

L'apparition de nouvelles phases est régie par deux forces thermodynamiques contraires : une force motrice volumique, qui est l'enthalpie libre de transformation par unité de volume et une force résistante, qui est liée à la création de nouvelles interfaces. Nous verrons dans la suite du cours comment l'équilibre entre ces forces peut être obtenu et contrôle la structure de nombreux matériaux.

L'arrangement des phases peut être obtenu « in situ », par une composition chimique et une élaboration appropriées. On peut citer le cas des alliages métalliques renforcés par une phase très dure (superalliages base nickel pour turbomoteurs aéronautiques) ou par des phases très fines (précipitation dans la plupart des alliages d'aluminium, alliages renforcés par une dispersion d'oxydes,

câbles pneumatiques en acier à ultra-haute résistance, composites à matrice métallique obtenus par réaction à l'état solide...). Les matériaux « composites » (au sens commun du terme) sont généralement obtenus en mélangeant d'une manière appropriée une matrice peu fragile avec une phase (particules ou fibres) très dure ou très rigide, qui augmente la rigidité globale et et/ou la résistance mécanique. Citons le cas des composites à matrice polymère (époxy, par exemple) renforcés par des fibres de verre, de carbone ou de Kevlar, ou encore les alliages de titane renforcés par des fibres de carbure de silicium, destinés à alléger considérablement les moteurs d'avion dans les décennies à venir.

Beaucoup de matériaux sont constitués d'un assemblage de phases cristallines. D'autres comportent une phase cristalline et une phase vitreuse : citons les polymères semi-cristallins mais aussi les porcelaines et certaines vitrocéramiques. Même les matériaux complètement amorphes peuvent avoir une structure de phases : citons le Pyrex, verre dans lequel une phase borosilicatée garantit une faible dilatation thermique, ainsi que les verres photosensibles qui contiennent de tout petits amas (100 Å) d'éléments métalliques sensibles à la lumière via un changement d'état d'oxydation.

Tout comme l'assemblage de grains, l'assemblage de phases peut se faire à une échelle qui va de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à des tailles centimétriques. Un exemple est la structure multiéchelle des bétons, constitués de granulats, de sables plus ou moins fins et d'un ciment très fin, sous forme de gel une fois hydraté : les tailles caractéristiques vont de 10 nm à 10 mm en balayant 6 ordres de grandeur !

2 LES DEFAUTS

Les structures cristallines sont en réalité très rarement parfaites. On y trouve une grande variété de défauts qui jouent un rôle fondamental envers les propriétés des matériaux. Les défauts sont décrits ici sans préjuger, pour le moment, des avantages et inconvénients liés à leur existence. Ils sont généralement classés selon le nombre de dimensions de l'espace qui sont concernées. Tous possèdent une énergie propre qui gouverne leur apparition et leur agencement dans le cristal.

2.1 DEFAUTS PONCTUELS (DIMENSION 0)

Ce sont des perturbations du réseau à l'échelle atomique. Parmi les défauts atomiques (Figure 6) on trouve les lacunes (sites vacants sur le réseau), les interstitiels (atomes situés entre les atomes du cristal), les atomes d'une espèce chimique différente en solution de substitution (dans le réseau) ou d'insertion (interstitiels). Parmi les défauts électroniques on trouve les paires électron/trou. Dans les solides ioniques ou iono-covalents, les défauts (y compris les lacunes) peuvent être chargés et on trouve fréquemment des associations de défauts qui préservent la neutralité électrique : défauts de Schottky (lacune de cation + lacune d'anion), défauts de Frenkel (lacune et interstitiel de charges opposées). Parmi les propriétés influencées par les défauts ponctuels on trouve le comportement mécanique à chaud, les propriétés de percolation et de transport (diffusion de matière, de chaleur), ainsi que la conductivité électrique.

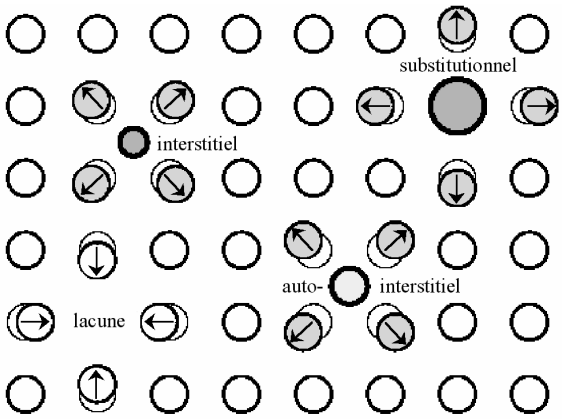


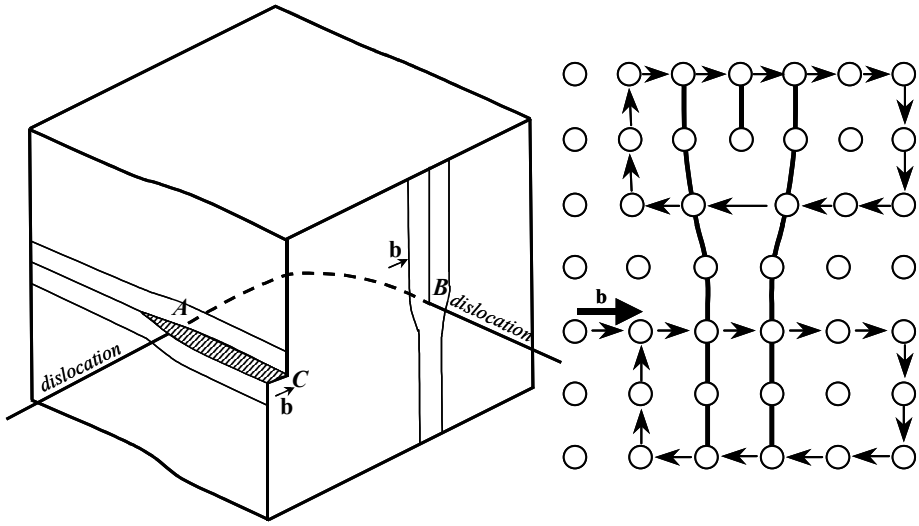
Figure 6 : Défauts ponctuels (lacunes, solutés en insertion et en substitution) et déplacements atomiques associés. D'après www.ocw.mit.edu

2.2 DEFAUTS LINEAIRES (DIMENSION 1)

Ce sont les dislocations, qui représentent des distorsions locales du réseau. On distingue les dislocations « coin » (frontière d'un demi-plan « supplémentaire » de l'espace), les dislocations « vis » et les dislocations mixtes (caractère à la fois coin et vis) (Figure 7a). Les dislocations sont caractérisées localement par deux vecteurs : le vecteur ligne, qui suit localement la ligne de la dislocation et le vecteur de Bürgers, qui caractérise le défaut. Pour déterminer le vecteur de Bürgers, on trace un circuit fermé dans le cristal contenant la dislocation, et faisant le tour de celle-ci, puis on trace un circuit équivalent (mêmes déplacements unitaires) mais cette fois-ci dans le cristal parfait. Ce nouveau circuit n'est plus fermé et le « défaut de fermeture » est appelé le vecteur de Bürgers (Figure 7b). C'est un vecteur du cristal parfait, qui s'exprime par ses indices de Miller. Il est indépendant du circuit choisi et constant le long de la dislocation. Les dislocations assurent en particulier la déformation plastique des matériaux, ce qui explique la grande déformabilité de nombreux métaux, dans lesquelles les dislocations se multiplient et se déplacent beaucoup plus facilement que dans les solides covalents, ioniques ou iono-covalents (liaisons fortes), ainsi que dans les polymères (très faible libre parcours moyen).

2.3 DEFAUTS SURFACIQUES (DIMENSION 2)

Ce sont par exemple les surfaces libres (perturbation du voisinage des atomes de surface qui ont perdu certains de leurs voisins) et les interfaces entre grains ou entre phases différentes. Elles peuvent être cohérentes, semi-cohérentes (c'est-à-dire cohérentes « presque partout » moyennant un réseau de défauts) ou incohérentes (Figure 8). L'énergie d'interface est faible pour les interfaces cohérentes (distorsion élastique) et très élevée pour les interfaces incohérentes et les surfaces libres (forte perturbation du voisinage des atomes). Cette énergie d'interface joue un rôle considérable dans la formation et l'évolution de la structure des matériaux.

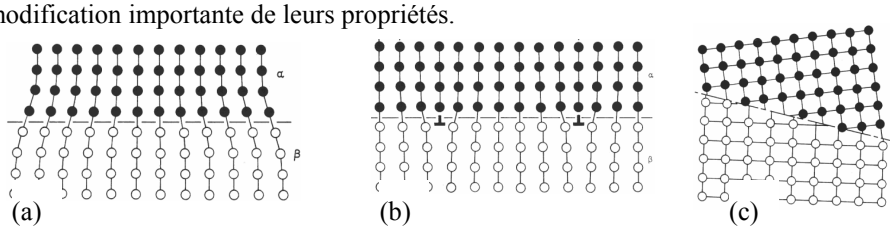


(a) (b)

Figure 7 : Dislocations : (a) ligne de dislocation présentant un caractère coin en B et vis en A-C, d'après www.ecgf.uakron.edu *; (b) circuits de Bürgers (en haut, dans le cristal avec la dislocation ; en bas, le même circuit dans le cristal parfait), le défaut de fermeture étant le vecteur de Burgers* ***b****. On a surligné certaines rangées d'atomes afin de mieux visualiser la dislocation*

On trouve aussi les fautes d'empilement, qui sont des perturbations de l'empilement des plans atomiques, et les joints de macle, qui sont des plans de symétrie (généralement denses) entre deux « grains » possédant une désorientation particulière. Quelques valeurs typiques d'énergie d'interface sont données dans le Tableau 2.

L'épaisseur de la zone perturbée étant faible (de l'ordre de quelques distances interatomiques), les interfaces occupent généralement un volume très faible de la matière ; ceci n'est cependant plus le cas dans un matériau possédant une très forte densité d'interfaces, comme les matériaux « nanocristallins » qui peuvent contenir jusqu'à 10 ou 15% en volume de zones « interfaciales », ce qui entraîne une modification importante de leurs propriétés.



(a) (b) (c)

Figure 8 : Interfaces : (a) cohérente (remarquer les distorsions élastiques pour accommoder l'écart de paramètre de maille entre les phases α (atomes blancs) et β (atomes noirs)) ; (b) semi-cohérente (remarquer les dislocations d'accommodation géométrique) ; (c) incohérente (remarquer la structure très perturbée à l'interface). D'après D.A. Porter et K.E. Easterling, Phase transformations in metals and alloys*, Chapman & Hall, London, 1992, pp. 144-147*

Citons quelques exemples de matériaux pour l'automobile où les joints de grains jouent un rôle très important : alliages de plomb pour les batteries plomb-acide (réglage de la résistance des joints de grains à la rupture fragile), ainsi que certains thyristors et varistors (propriétés contrôlées par les résistances relatives des grains et des zones proches des joints de grains).

TABLEAU 2 : QUELQUES VALEURS TYPIQUES D'ENERGIE D'INTERFACE POUR LES METAUX ET ALLIAGES ($mJ.m^{-2}$).

Métal ou alliage	Surfaces libres ($T = T_f$)	Joints de grains	Joints de macle incohérents	Joints de macle cohérents	Défauts d'empilement
Al	1080 (660°C)	324 (450°C)		100	200
Ag	1136 (961°C)	375 (950°C)	126	8	25
Au	1400 (1063°C)	378 (1000°C)		15	30 à 50
Cu	1710 (1083°C)	615 (925°C)	498	23	40 à 55
acier inox.	2088 (1421°C)	835	209	7 à 19	15
W	2634 (3410°C)	1080 (2000°C)			

T_f : température de fusion du matériau ; « acier inox. » : acier inoxydable de type AISI 304

2.4 DEFAUTS VOLUMIQUES (DIMENSION 3)

Les défauts dits « volumiques » sont essentiellement des cavités, des phases non désirées, des inclusions (morceaux de matière étrangère, provenant de l'élaboration, par exemple particules venant d'un creuset). Ils proviennent notamment de l'élaboration du matériau (frittage des céramiques, métallurgie des poudres ou capillaires de fluide pour les cavités) ou de l'endommagement de celui-ci lors de son utilisation. On trouve aussi des défauts géométriques tels que les « cordes » dans les verres ou l'hétérogénéité de taille des bulles dans les matériaux mousseux.

Chacun de ces défauts a une probabilité d'apparition qui est gouvernée par des considérations thermodynamiques (énergie de formation) et cinétiques ; à titre d'exemple, la fraction volumique de lacunes, qui augmente fortement avec la température à cause du terme d'entropie dans l'enthalpie libre de Gibbs, ne dépasse cependant pas 0,1% même lorsque l'on s'approche de la température de fusion.

Les interactions entre défauts sont fréquentes, souvent connues, parfois utilisées. Citons par exemple le drainage d'atomes de soluté par les dislocations, l'épinglage des joints de grains (au cours de leur migration à haute température) par les précipités, la présence d'un gradient de potentiel électrique près de joints de grains des solides iono-covalents, etc. Un exemple : les régulateurs d'injection électronique à base de TiO_2 non stœchiométrique, appelés sondes lambda. La conductivité électrique (par électrons) de ce matériau dépend de la pression d'oxygène, ce qui permet de régler la stœchiométrie du mélange air-carburant et de décomposer à la fois CO et les oxydes d'azote, limitant ainsi la pollution.

3 LES GRANDES FAMILLES DE MATERIAUX

Le classement entre familles de matériaux repose en grande partie sur le type de liaison entre les atomes. Il faut le considérer comme indicatif, le passage d'une catégorie à l'autre pouvant se faire en fonction de la composition chimique et des conditions de mise en oeuvre (exemple des verres métalliques). Le Tableau 3 donne

une indication des principales propriétés des polymères, des céramiques et des alliages métalliques, les composites réalisant généralement une combinaison de ces différentes propriétés, optimisée selon l'emploi du matériau considéré. On trouvera un ensemble de données sur les propriétés principales des grandes familles de matériaux dans le chapitre XXIX, qui porte sur la sélection de matériaux.

TABLEAU 3 : QUELQUES PROPRIETES DES GRANDES FAMILLES DE MATERIAUX

Famille de matériaux	Métaux	Polymères et élastomères	Céramiques
Densité	élevée	faible	faible
Rigidité (module d'Young)	élevée	faible	élevée
Coefficient de dilatation thermique	moyen	élevé	faible
Dureté	élevée	faible à élevée (fibres)	élevée
Ductilité (déformabilité)	élevée (plasticité)	faible à élevée	faible et aléatoire
Conductivité électrique, thermique	élevée	faible (isolants)	électrique : faible thermique : élevée
Résistance à l'environnement (corrosion)	faible en général	élevée	élevée
Température maximale d'utilisation	élevée	faible (< 200°C)	très élevée
Mise en forme	facile (déformation)	très facile (moulage)	difficile (frittage)

4 CONCLUSIONS

Le monde des matériaux ne cesse d'évoluer et de se diversifier, depuis les quelques matériaux naturels utilisés à l'âge de pierre, jusqu'aux dizaines de milliers de matériaux disponibles aujourd'hui sur un marché hautement concurrentiel et sans cesse en mutation. A titre d'exemple, la moitié des aciers que nous utiliserons dans cinq ans n'existe pas encore, les « matériaux nouveaux » d'aujourd'hui (nanotubes de carbone, quasi-cristaux...) seront peut-être les grands gagnants de demain... Tout ceci nécessite un développement continu des connaissances à la fois sur la structure des matériaux, sur le moyen de l'obtenir d'une manière fiable, robuste et rentable, et sur les relations entre cette structure et les propriétés d'emploi.

La suite de l'ouvrage suivra cette logique, en passant par l'élaboration (obtention de la composition chimique), la mise en œuvre (obtention de la structure du matériau et de la géométrie finale de l'objet), les propriétés d'emploi (mécaniques ou non) et la durabilité (durée de vie). Une synthèse sera finalement proposée avec un guide de choix des matériaux par l'ingénieur.

REFERENCES ET LECTURES COMPLEMENTAIRES

M.F. Ashby, *Choix des matériaux en conception mécanique*, Dunod, Paris (2000), 482 p

Y-M. Chiang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, New York (1997), 522 p

G.E. Dieter, Jr., *Mechanical Metallurgy*, Mc Graw-Hill, New York (1961), 615 p

J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie, du minerai au matériau*, Masson, Paris (1998), 1107 p

Cours de cristallographie géométrique et de radiocristallographie, Direction des Etudes, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris

CHAPITRE II : CRISTALLOGRAPHIE (TD)

L. NAZÉ

1 : SYMETRIES, SYSTEME CRISTALLIN, MAILLE

1.1 *MODE D'EMPLOI*

La cristallographie repose sur les deux concepts de périodicité et de symétrie des édifices cristallins. Dans bien des applications de la cristallographie à la science des matériaux, on se limite à l'emploi d'une maille cristalline pour décrire un cristal et l'on se contente d'utiliser les dimensions de cette maille, les sites atomiques qu'elle présente et les sites interstitiels que l'on peut y trouver. On ignore bien souvent les symétries présentées par l'agencement des atomes dans l'édifice cristallin. C'est cependant le groupe constitué par ces symétries qui détermine les caractéristiques de nombreuses propriétés macroscopiques du cristal. En particulier c'est ce groupe de symétrie qui est à l'origine de l'anisotropie de nombreux phénomènes physiques comme par exemples l'élasticité ou la piézoélectricité.

La classification des édifices cristallins en systèmes cristallins est donc basée sur les différentes combinaisons d'axes de symétrie et de plans de symétrie qui peuvent exister dans les structures cristallines. (Un axe de symétrie d'ordre n est un axe autour duquel une rotation de $2\pi/n$ laisse l'édifice invariant) :

- pas d'axe de symétrie : système triclinique
- un axe avec rotation d'ordre 2 (ou une symétrie/plan) : système monoclinique
- trois axes ($\perp$) avec rot. d'ordre 2 (ou symétries/plans): système orthorhombique
- un axe avec rotation d'ordre 3 : système trigonal
- un axe avec rotation d'ordre 4 : système quadratique (tétragonal)
- un axe avec rotation d'ordre 6 : système hexagonal
- quatre axes d'ordre 3 : système cubique

La périodicité des édifices cristallins est, quant à elle, à l'origine du concept de réseau. Une origine étant choisie arbitrairement dans l'édifice cristallin (par exemple au centre d'un atome), le réseau est constitué des points (au sens géométrique du terme) qui sont homologues à l'origine, c'est-à-dire des points autour desquels l'environnement est identique à l'environnement de l'origine (y compris en termes d'orientation). Le "segment" de cristal inclus entre deux de ces points homologues (que l'on appelle "nœuds du réseau") constitue donc la période du cristal dans la direction définie par ces deux points. En choisissant trois directions non coplanaires, chacune de ces directions étant définie par l'origine et un nœud, on peut construire un parallélépipède dont les sommets sont des nœuds. On construit alors le cristal par répétition de ce parallélépipède, appelé maille, dans les trois directions qui correspondent à ses arêtes.

Pour représenter un cristal, on peut donc a priori choisir n'importe quel parallélépipède dont les sommets sont des points homologues à une origine choisie arbitrairement. Cependant, pour que la représentation d'un édifice cristallin à l'aide de sa maille soit facile à "manipuler" et mette en évidence un maximum d'informations, il a été conventionnellement convenu de choisir la maille la moins

volumineuse qui révèle les symétries caractéristiques du système cristallin auquel l'édifice appartient.

On obtient donc pour chaque système cristallin une géométrie de maille particulière. La maille étant définie par les paramètres *a*, *b*, *c* et les angles α (angle de ***b*** à ***c***), β (angle de ***c*** à ***a***) et γ angle de ***a*** à ***b***), on obtient pour un système cristallin donné une géométrie de maille définie comme suit :

- triclinique : $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ quelconques
- monoclinique : a, b, c, γ quelconques, $\alpha = \beta = \pi/2$
- orthorhombique : a, b, c quelconques, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
- quadratique (tétragonal) : $a = b, c$ quelconque, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
- cubique : $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
- trigonal et hexagonal : $a = b, c$ quelconque, $\alpha = \beta = \pi/2$, $\gamma = 2\pi/3$

(Attention les réseaux et les mailles relevant des systèmes cristallins trigonaux et hexagonaux présentent quelques subtilités que l'on ne peut pas présenter ici.)

On retiendra donc que ce sont les symétries de l'arrangement des atomes qui définissent le système cristallin. Ces mêmes symétries imposeront les caractéristiques de la maille conventionnelle. Il ne faut pas, à l'inverse, déduire le système des seules caractéristiques géométriques de la maille !

1.2 *APPLICATION*

La Figure 1 présente la structure cristalline du composé intermétallique ordonné TiAl (qui fut largement étudié dans l'objectif d'applications aéronautiques).

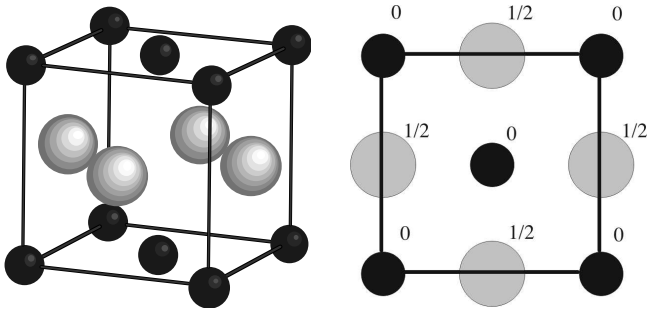


Figure 1 : Structure de TiAl : perspective et projection cotée. Ti en noir, Al en gris ; a = 4,07 Å

Énoncer les caractéristiques géométriques de la maille représentée Figure 1.

À quel système cristallin doit-on rattacher cette structure ?

Dessiner une autre maille qui mette en évidence le système cristallin trouvé, sans qu'il puisse y avoir d'ambiguïté sur le choix de ce système.

1.3 *QUELQUES AUTRES EXEMPLES*

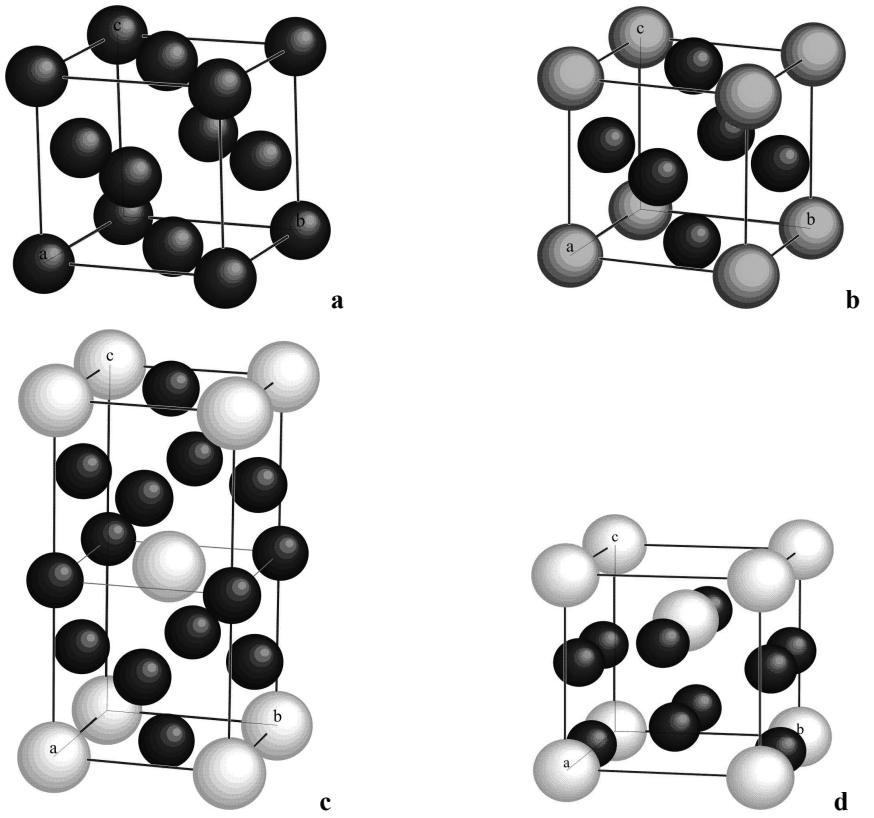


Figure 2 : Mailles de quatre structures différentes. Ni en noir, Al en gris, Nb en blanc

Les paramètres de ces mailles ne sont pas précisés. Donner, en justifiant la réponse, le système de chacun de ces édifices cristallins.

Donner la formule chimique de chacun des édifices cristallins présentés Figure 2. Pour l'édifice cristallin présenté Figure 2d, on s'aidera de la projection de la maille orthogonalement à la direction **b** présentée Figure 3.

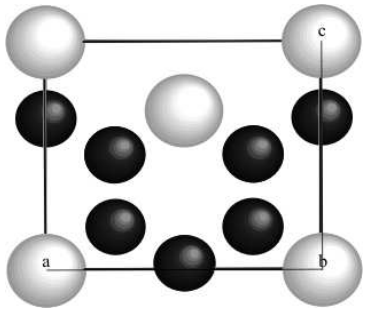


*Figure 3 : Projection, orthogonalement à **b,** de l'édifice cristallin présenté figure 2d*

Calculer la masse volumique des phases dont les mailles sont présentées Figures 2c et 2d.

On donne pour la maille de la figure 2c : a = 3,62 Å, c = 7,41 Å.

Pour la maille de la figure 2d : a = 5,11 Å, b = 4,24 Å, c = 4,54 Å.

Les masses atomiques de Ni et Nb sont respectivement M_{Ni} = 58,71 g et M_{Nb} = 92,91 g

2 RESEAU, RANGEES RETICULAIRES, PLANS RETICULAIRES

La structure considérée dans cet exercice est la structure cubique à faces centrées (cfc) qui est la structure de l'édifice cristallin du nickel, présentée Figure 2a. D'une manière plus générale, la structure cubique à faces centrées correspond à un édifice cristallin défini par une maille cubique dans laquelle les atomes - tous de même nature - sont placés aux sommets de la maille ainsi qu'au centre de chacune de ses faces.

2.1 RESEAU

Par définition les sommets de la maille sont tous homologues les uns aux autres. Dans la structure cfc, les centres des faces sont-ils homologues aux sommets ?

Même question pour la structure de l'édifice cristallin dont la maille est donnée Figure 2b.

2.2 RANGEES RETICULAIRES

Dans cette partie de l'exercice (ainsi que dans la suivante) on ne s'intéressera qu'au réseau CFC sans faire intervenir les atomes. Dans le cas de la structure cfc, cette façon de faire est facile à admettre puisque la structure cfc consiste en un réseau CFC avec un atome sur chaque nœud.

Une rangée réticulaire est une rangée de nœuds. Les indices [uvw], avec u, v, w entiers premiers entre eux, d'une rangée correspondent aux coordonnées d'un vecteur directeur de la rangée exprimé dans la base définie par les arêtes de la maille.

Donner les indices des rangées dont les directions correspondent aux arêtes de la maille, aux diagonales des faces de la maille et aux grandes diagonales de la maille.

2.3 PLANS RETICULAIRES

Un plan réticulaire passe par trois nœuds. L'équation d'un plan réticulaire passant par l'origine du réseau a la forme :

$$hx + ky + lz = 0 \qquad [1]$$

Un nœud de coordonnées (p, q, r) appartient donc à ce plan si :

$$hp + kq + lr = 0 \qquad [2]$$

Les entiers h, k et l sont appelés indices de Miller de la famille de plans, et sont notés (hkl).

Vectoriellement, on peut considérer que le triplet (p, q, r) définit la rangée [pqr] passant par l'origine et le nœud de coordonnées (p, q, r). Dans le réseau CFC (et d'ailleurs dans tout réseau cubique) un triplet (h, k, l) correspond alors aux

coordonnées de la normale au plan vectoriel considéré. Attention cette remarque n'est valable que dans un réseau cubique !

En fait on considère l'ensemble que forment tous les plans réticulaires parallèles à ce plan vectoriel. Pour trouver les indices de Miller de cette famille de plans réticulaires, on s'intéresse en particulier à l'un des deux plans premiers voisins de celui qui passe par l'origine (celui dont l'équation est donnée par [1]).

Son équation s'écrit :

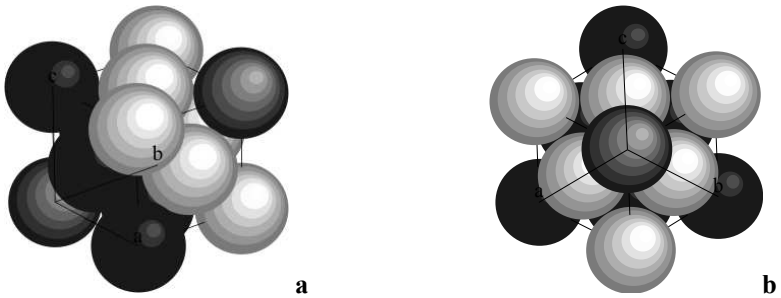
$hx + ky + lz = 1$ *(h, k et l* étant entiers) [3]

Les indices de Miller (*hkl*) de la famille de plans sont les coefficients de cette équation.

Dans le réseau CFC, donner les indices de Miller des familles de plans réticulaires parallèles aux faces de la maille

2.4 PLANS DENSES

On peut montrer que la structure cfc est constituée par l'empilement de plans denses. Ces plans denses sont formés par la juxtaposition des sphères atomiques, chacune d'entre elles étant exactement entourée par six autres sphères accolées chacune à leurs voisines. La Figure 4 montre deux vues de la structure cfc dans laquelle les plans denses empilés les uns contre les autres ont été colorés successivement en noir, blanc et gris.



a **b**

Figure 4 : (a) Perspective de la maille de la structure cfc mettant en évidence l'empilement des plans denses ; (b) vue dans la direction normale à ces plans denses

Donner, en justifiant, les indices de Miller des familles de plans réticulaires parallèles aux plans denses de la structure cfc.

3 SITES INTERSTITIELS DANS LA STRUCTURE cfc

Dessiner sur la Figure 5 qui présente une maille de la structure cfc, le polyèdre limitant un site interstitiel octaédrique de cette structure.

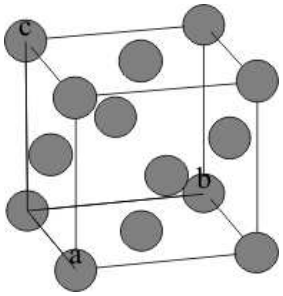


Figure 5 : Structure cfc

En assimilant les atomes à des sphères qui "se touchent" dans les directions des diagonales des faces, calculer, par rapport au rayon atomique de l'atome constituant le cristal de structure cfc considéré, le rayon maximal d'un atome placé dans ce site interstitiel octaédrique.

Sur la même figure, représenter le polyèdre limitant un site interstitiel tétraédrique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

K.D. Phan : *Cours de Minéralogie*, École des Mines de Paris (1990)

K.D. Phan, P.Podvin : *Cristallographie Géométrique, Travaux dirigés et travaux pratiques,* École des Mines de Paris, Direction des Études, cours TC2332 (1995-1999)

D. Fargue, J.P. Hénon, K.D. Phan : *Cours de Cristallographie, Diffraction des rayonnements par les cristaux,* École des Mines de Paris, Direction des Études, cours TC2332 (1996)

TABLE DES MATIERES

	Introduction générale	1
I.	Introduction, structure, défauts	5
II.	Cristallographie (TD)	19
III-IV.	Elaboration des matériaux non organiques	25
V.	Diagrammes d'équilibre (TD)	51
VI.	Solidification (TD)	59
VII.	Microstructure des matériaux non organiques	61
VIII-IX.	Microstructure des matériaux non organiques (TD)	77
X.	Elaboration des polymères	83
XI.	Microstructure des polymères	95
XII.	Microstructure des polymères (TD)	109
XIII.	Mécanismes physiques de la déformation	111
XIV.	Durcissement et renforcement des matériaux	125
XV.	Traitements thermiques (TD)	141
XVI.	Comportement mécanique des polymères	153
XVII.	Mécanismes de déformation des polymères (TD)	163
XVIII.	Comportement mécanique à chaud	169
XIX.	Fluage (TD)	183
XX.	Endommagement et rupture	189
XXI.	Rupture (TD)	213
XXII.	Comportement, endommagement et rupture par fatigue	219
XXIII.	Durée de vie en fatigue (TD)	229
XXIV.	Durée de vie et propriétés de surface	239
XXV.	Durabilité et effets d'environnement (TD)	247
XXVI-XXVII.	Etude de cas : culasse de moteur Diesel (TD)	253
XXVIII.	Etude de cas : nouvelle canalisation en polymère (TD)	265
XXIX.	Sélection des matériaux par l'ingénieur (TD)	271

Corrigés des chapitres de travaux dirigés

II.	Cristallographie (Corrigé)	279
V.	Diagrammes d'équilibre (Corrigé)	285
VI.	Solidification (Corrigé)	297
VIII-IX.	Microstructure des matériaux non organiques (Corrigé)	301
XII.	Microstructure des polymères (Corrigé)	307
XV.	Traitements thermiques (Corrigé)	311
XVII.	Mécanismes de déformation des polymères (Corrigé)	319
XIX.	Fluage (Corrigé)	327
XXI.	Rupture (Corrigé)	333
XXIII.	Durée de vie en fatigue (Corrigé)	337
XXV.	Durabilité et effets d'environnement (Corrigé)	343
XXVI-XXVII.	Etude de cas : culasse de moteur Diesel (Corrigé)	347
XXVIII.	Etude de cas : nouvelle canalisation en polymère (Corrigé)	355
XXIX.	Sélection des matériaux par l'ingénieur (Corrigé)	363
	Glossaire	369
	Notations	395
	Table des matières	401